

ゲル化反応のカスケード理論 I

理論高分子科学研究所 (ITPS Institute of Theoretical Polymer Science) 田中文彦

「手足がつねられるような気がしたり、
その場所の居心地が変だったりしたら、
すぐさま決心してそこを掘り返してごらん下さい。
そこが問題の箇所であって、宝が埋まっているんです。」

ファウスト 第二部 第一幕
皇帝の宮城 玉座の間
ゲーテ作 相良守峯 訳

内容要約： 確率過程の数学でよく知られた分岐過程理論（カスケード過程論）をゲル化反応に適用すると、反応物の分子量分布、数平均・重量平均分子量、ゲル化点、散乱関数（構造因子）などが複雑な組み合わせ論的解析を経ることなく系統的に求めることができる。このような「ゲル化反応のカスケード理論」を多元系の多重架橋反応に重点をおいて整理しなおし、さらに進んだ物理ゲルやゲルのレオロジーへの応用の可能性を探る。まず、本稿ではカスケード理論の基本的枠組みにふれ、それを多官能分子のゲル化反応（単元系）に適用して分子量分布の確率母関数に対するカスケード方程式（たたみ込み方程式）を導く。これから種々の平均量、とくに重量平均分子量を求め、その発散点からゲル化条件を導出する。また、ラグランジ展開式により確率母関数を反転して分子量分布を求める。

1 はじめに

ゲル化反応論は 1940 年代に入って P.J.Flory による 3 官能縮合反応に関する理論 [1, 2, 3] と、それを任意の官能基数に一般化した W.H.Stockmayer の理論 [4, 5] により枠組みが完成された。これらは今日「ゲル化反応の古典論」とよばれている。（以下では簡潔に FS 理論と呼ぶことにする。）古典論は多官能性モノマーの縮合反応に代表される 3 次元分岐高分子の合成反応に適用され華々しい成功を取めたが、反応する官能基の対を選び出す方法の数を求める非常に込み入った組み合わせ論的考察が、解析の主要な段階において必要であった。実際、Stockmayer の 1943 年の論文 [4] には、ボルト、ナット、ワッシャを用いた仮想的な工作とのアナロジーで正しい組み合わせ数を導いたプロセスが付録で詳述されていて、発見の苦勞のあとが見受けられる。同様の考察を行って、もっと複雑な系、例えば 2 種のモノマーの混合した 2 元ゲル化反応系に対して正しい組み合わせ数をもとめるのは至難の業と思われる*1。カスケード理論は反応の組み合わせ数を数え上げる困難を避け、架橋体分布の**母関数** (probability generating function) (p.g.f. と略記) のもつ数学的特性（**カスケード方程式**とよばれる）に注目して方程式を立て、その解を求めて元の分布関数にもどす反転操作（**多変数ラグランジ展開公式**による）で架橋体の分子量分布関数を得るものである。従ってカスケード理論では、(1) 架橋反応の解析からカスケード方程式を求める問題、(2) カスケード方程式を解いて p.g.f. を求める問題、(3) これを反転して分子量分布を求める問題、の 3 段階の課題に取り組むことになる。

*1 Stockmayer はこの試みを実際に行った結果を 1952 年の論文 [6] で発表した。この論文には結果が記されているのみでどのように導いたか詳細は不明である。しかしカスケード理論を用いると、2 元系分布関数も機械的に導出することができる。

2 確率過程としての分岐過程

2.1 ガルトン-ワトソン過程

まずは分岐過程の数学的定式化から始めよう。生物系を観察すれば、各世代の個体は何個かの個体を生んで消滅してゆく。この状況を単純化して得られる確率モデルが**ガルトン-ワトソン分岐過程** (Galton-Watson branching process) であり、生物種や家系の存続について確率的に解析することができる。生物個体に限らず、たとえば、遺伝子の存続 (集団遺伝学) や素粒子の生成消滅 (物理学) などで、家系のようにふるまう現象に適用できる。さらに、ガルトン-ワトソン分岐過程は感染症や拡散現象などの複雑な確率モデルの解析で、基本的な道具として多用されている。ガルトン-ワトソン分岐過程 (GW 過程) という名前の由来は、F. Galton が 1873 年に理論モデルを提示し [7]、これに対して H.W. Watson がコメント [8] をし、翌年に Galton と Watson が共著論文 [9] を発表して、その主要な性質を明らかにしたことに因む。しかしながら、Irénée-Jules Bienaymé (1796-1878) が、すでに 1845 年に、同様のモデルについて臨界現象を見出していたので、研究者によっては Bienaymé の名を冠して **BGW 過程** と呼ぶこともある。

BGW 過程の定義 世代に対応する自然数 $n = 0, 1, 2, \dots$ に対して、第 n 世代の個体数を確率変数 X_n で表わす。この個体数の変化を規定することでマルコフ連鎖を構成することができる。第 0 世代 (ルート) は 1 個とし、各世代のそれぞれの個体は、何個かの個体を生んでそれ自身は消滅するものとする。このとき、各個体が生み出す個体数は個体および世代によらず同じ確率分布に従い、しかも、個体ごとに独立であるものとする。ここで、第 $n - 1$ 世代のある番号 j の個体が生み出す個体数、すなわち**出生確率変数**を ξ_j とおき、その確率分布を

$$\Pr[\xi_j = k] = p_k \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (1)$$

とおくことにする*2。以下では、確率 p_k は世代によらず同一の値を取ると仮定する。まず、第 n 世代 ($n = 1, 2, \dots$) の総個体数が k 個である確率 $\Pr[X_n = k]$ に対して、**確率母関数** (probability generating function, p.g.f. と略す) を定義

$$F_n(\theta) \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \Pr[X_n = k] \theta^k \quad (2)$$

で導入する (Fig.1)。第 1 世代は第 0 世代 (ルート) から確率 p_k で生成するので $\Pr[X_1 = k] = p_k$ 、従って

$$F_1(\theta) = \sum_{k=0}^{\infty} p_k \theta^k \quad (3)$$

であり、出生確率 p_k の p.g.f. となる*3。

さて、分岐過程の特性を用いて、第 $n + 1$ 世代の p.g.f. を第 n 世代の p.g.f. で表すことを考えよう。マルコフ過程の特性から

$$F_{n+1}(\theta) = \sum_{k=0}^{\infty} \Pr[X_{n+1} = k] \theta^k = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \Pr[X_{n+1} = k | X_n = j] \Pr[X_n = j] \theta^k \quad (4)$$

となる。ここで、 $\Pr[X_{n+1} = k | X_n = j]$ は第 n 世代の個体数が j であるとき、第 $n + 1$ 世代の個体数が k となる遷移確率である。遷移確率は第 n 世代の個体がそれぞれ ξ_i 個の個体を生成するとしてその総和が k になる確率であるから

$$p(k, j) \equiv \Pr[X_{n+1} = k | X_n = j] = \Pr \left[\sum_{i=1}^j \xi_i = k \right] \quad (j \geq 1, k \geq 0) \quad (5)$$

*2 世代により子孫を残す確率が異なる場合には、 $p_k^{(n)}$ のように世代数 n を記す必要がある。以下のカスケード方程式はこのような場合に簡単に拡張できる。

*3 後述するゲル化反応のカスケード理論では「 $n = 0$ 世代が残す子孫」という意味でこの関数は $F_0(\theta)$ と書かれる。添え字の数が 1 だけ異なることに注意しよう。

で与えられる. ここで, $j \geq 1, k \geq 0$ である. 上のように定義された遷移確率 $p(k, j)$ をもつ $\{0, 1, 2, \dots\}$ 上のマルコフ連鎖 $\{X_n\}$ を**ガルトン-ワトソン分岐過程** (BGW 過程) という. 構成の仕方からわかるように, BGW 過程 $\{X_n\}$ の本質は ξ の確率分布 $p_k(k = 0, 1, 2, \dots)$ によって決定される. これを, BGW 過程 $\{X_n\}$ の**出生確率**という. 多くの場合, 初期条件を $X_0 = 1$ とおいて考察すれば十分である (家系は 1 個の個体から始まる).

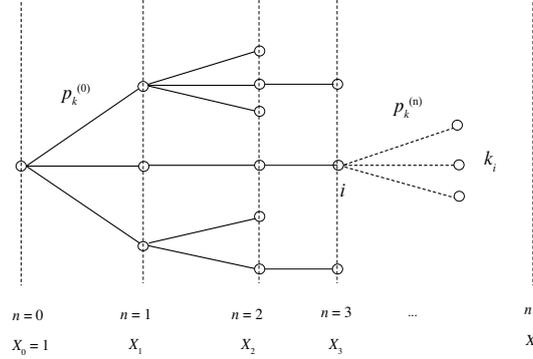


Fig.1 ガルトン-ワトソン分岐過程 (BGW 過程) の系統図. 横軸は世代 n を表す. 第 n 世代の個体数を表す確率変数を X_n , その中の任意の個体が子孫を k 個残す確率を $p_k^{(n)}$ とする.

さて, 遷移確率は各個体が $\xi_i = k_i$ 個の子孫を生成したとすると

$$p(k, j) = \sum_{\{k\}} \Pr[\xi_1 = k_1, \xi_2 = k_2, \dots, \xi_j = k_j] \quad (6)$$

であるが (和は条件 $k_1 + k_2 + \dots + k_j = k$ のもとでとる), 確率変数 ξ_i は互いに独立で同一の分布をもつと仮定しているから

$$p(k, j) = \Pr[\xi_1 = k_1] \Pr[\xi_2 = k_2], \dots, \Pr[\xi_j = k_j] \quad (7)$$

となりその p.g.f. は

$$\sum_{k=0}^{\infty} p(k, j) \theta^k = \sum_{\{k\}} p_{k_1} p_{k_2} \dots p_{k_j} \theta^{k_1 + k_2 + \dots + k_j} = F_1(\theta)^j \quad (8)$$

となる. これを式 (4) に代入すると

$$F_{n+1}(\theta) = \sum_{j=0}^{\infty} \Pr[X_n = j] F_1(\theta)^j = F_n(F_1(\theta)) \quad (9)$$

この関係を繰り返し用いると

$$F_{n+1}(\theta) = F_n(F_1(\theta)) = F_{n-1}(F_1(F_1(\theta))) = \dots = F_1(F_1(F_1(\dots F_1(\theta)))) \quad (10)$$

となり, カスケード理論の**漸化式** (recursion equation) が得られた.

2.2 消滅確率

親である第 0 世代個体は 0 でない子孫を生成すると仮定する. すなわち, $0 < p_0 \leq 1$ であるとする. このとき, 第 n 世代で個体が消滅している確率

$$q_n \equiv \Pr[X_n = 0] = F_n(0) \quad (11)$$

について考えよう. まず, $q_1 = F_1(0) = p_0$ である. カスケード漸化式から $q_{n+1} = F_{n+1}(0) = F_1(F_n(0)) = F_1(q_n)$ であり, 関数 $F_1(\theta)$ は θ の単調増加関数であるから

$$q_1 < q_2 < \dots < q_n \quad (12)$$

となり、消滅確率は世代とともに増加し、極限值

$$\zeta \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} q_n \quad (13)$$

($\zeta \leq 1$) が存在する. すなわち, q_n は方程式

$$\zeta = F_1(\zeta) \quad (14)$$

を満たす解 ζ に漸近する (Fig.2). 解が複数存在する場合には, これらの解の中で最小のものが初めて個体が消滅する世代に対応するので, 最小漸近値は**消滅確率** (extinction probability) とよばれる.

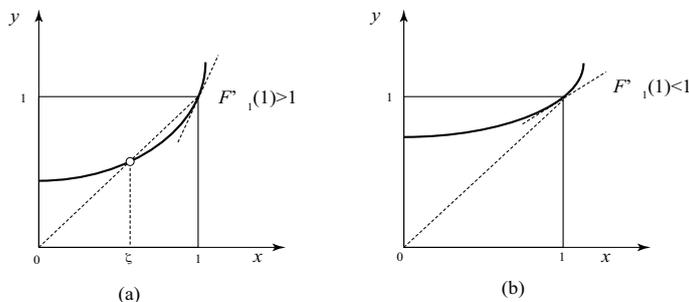


Fig.2 グラフによる消滅確率の解析. (a) 関数 $y = F_1(x)$ と関数 $y = x$ の交点が $0 < x < 1$ に存在する場合. 条件 $F_1(1) > 1$ が必要. (b) 交点が区間 $0 < x < 1$ に存在しない場合. 条件 $F_1(1) < 1$ が伴う.

とくに遷移確率 $p(k, j)$ において $j = 0$ とおくと, ある世代で個体数が 0 になってしまうと, もはや新しい個体は生まれなから, 遷移確率は $p(k, 0) = 0 (k \geq 1), p(0, 0) = 1$ である. つまり, 0 は**吸収状態**と考えることができる.

●BGW の例

(1) 個体は子孫を生ないか ($k = 0$), k 個を生むだけだとすると, $p_0 = 1 - q, p_k = q$, 従って $F_1(\theta) = 1 - q + q\theta$ である. $k = 1$ (1 個の個体のみを生む) であれば $\zeta = 1$ となり確実に消滅する. $2 \leq k$ であれば $(0, 1)$ 区間で消滅確率 ζ が存在する.

(2) $p_k = bp^{k-1}, p_0 = 1 - \sum_{k=1}^{\infty} p_k = 1 - b/(1-p)$ の場合

$$F_1(\theta) = 1 - \frac{b}{1-p} + \frac{b\theta}{1-p\theta} \quad (15)$$

となり消滅確率は

$$\zeta = (1 - p - bp)/p(1-p) \quad (16)$$

となる. ただし, 右辺が $(0, 1)$ 区間内の値をとることが条件である.

(3) $p_0 = q, p_k = qp^k$ の場合

$$F_1(\theta) = \frac{q}{1-p\theta} \quad (17)$$

となり, 消滅確率は $\zeta = \{1 - \sqrt{1 - 4pq}\}/2p$ となる. ただし, 確率の規格化条件から, $q = 1 - p$ である.

2.3 総個体数に対する分布関数の p.g.f.

次に, ある家系の総個体数 (総粒子数) m の分布関数を考えよう. 第 n 世代の粒子数を表す確率変数が X_n であったから, ルート $n = 0$ を含めた個体の総数は確率変数

$$\eta_n = 1 + Y_n, \quad Y_n \equiv X_1 + X_2 + \cdots + X_n \quad (18)$$

で表せる. ここで, 第 n 世代までの個体の総数が $1 + m$ 個である確率

$$q_{n,m} \equiv \Pr[Y_n = m] \quad (19)$$

を導入する. 当然, $q_{n,0} = p_0$ である. この総個体数確率分布の p.g.f. は

$$Q_n(\theta) \equiv \sum_{m=0}^{\infty} q_{n,m} \theta^m \quad (20)$$

で定義される. 確率 $q_{n,m}$ は, 第 1 世代の粒子数が i 個で, 続く $(n-1)$ -個の世代の粒子総数が $m-i$ 個であるような場合を考えて

$$q_{n,m} = \sum_{i \geq 1} \Pr[X_1 = i] \Pr[X_2 + \cdots + X_n = m - i] \quad (21)$$

となるが, 右辺第 2 因子は $Q_{n-1}(\theta)^i$ を θ で展開したときの θ^{m-i} の係数であるから, $[\theta Q_{n-1}(\theta)]^i$ の展開中の θ^m の係数に等しい. 従って $q_{n,m}$ は $[\sum_{i \geq 1} p_i (\theta Q_{n-1}(\theta))^i]$ 展開中の θ^m の係数, すなわち $F_1(\theta Q_{n-1}(\theta))$ のそれに一致する. 以上から

$$Q_n(\theta) = F_1(\theta Q_{n-1}(\theta)) \quad (22)$$

の関係が得られる.

第 0 世代まで含めた粒子の総数に対する p.g.f. は

$$W_n(\theta) \equiv \sum_{m=1}^{\infty} \Pr[\eta_n = m] \theta^m = \sum_{m=1}^{\infty} \Pr[Y_n = m - 1] \theta^m = \theta \sum_{m=0}^{\infty} \Pr[Y_n = m] \theta^m \quad (23)$$

であるから, カスケードの基本式

$$W_n(\theta) = \theta F_1(\theta Q_{n-1}(\theta)) \quad (24)$$

に到達する. 式 (22) を代入すると

$$W_n(\theta) = \theta F_1(\theta F_1(\theta F_1(\theta \cdots F_1(\theta) \cdots))) \quad (25)$$

あるいは

$$W_n(\theta) = \theta F_1(W_{n-1}(\theta)) \quad (26)$$

が得られた.

この式において $n \rightarrow \infty$ の極限をとり, 世代数の上限を取り除くと,

$$W(\theta) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} W_n(\theta) \quad (27)$$

に対してカスケード式

$$W(\theta) = \theta F_1(W(\theta)) \quad (28)$$

となる. 従って関数 $W(\theta)$ は方程式

$$x = \theta F_1(x) \quad (29)$$

の解 $x = x(\theta)$ に一致し, 消滅確率は

$$\zeta = x(\theta = 1) \equiv x_1 \quad (30)$$

で見いだされる.

以上をまとめるとカスケード方程式は

$$W(\theta) = \theta F_1(x) \quad (31a)$$

$$x = \theta F_1(x) \quad (31b)$$

となる.

たとえば, 前節の最後の例では

$$x(\theta) = \frac{1}{2p} \{1 - \sqrt{1 - 4pq\theta}\} \quad (32)$$

である.

子孫を残す確率 $p_k^{(n)}$ が世代 n に依存する場合には, 関数 $F(x)$ も世代 n に依存するから, 式 (25) は

$$W_n(\theta) = \theta F_1(\theta F_2(\theta F_3(\theta \cdots (\theta F_n(\theta)) \cdots))) \quad (33)$$

のように拡張できる. また, 以下のゲル化反応の場合のように, 第 0 世代の p_k のみが以下の世代と異なる場合には

$$W(\theta) = \theta F_0(x) \quad (34a)$$

$$x = \theta F_1(x) \quad (34b)$$

の漸化式となる.

3 カスケード理論のゲル化反応論への適用

以上は家系の存続や粒子の分裂を想定したカスケード理論であったが, その考察は直ちにゲルの生成の問題に適用できる. まずは, 多官能性分子のゲル化反応を考えよう.

図 3(a) に示すように, f 個の官能基をもつ分子 (モノマーと呼び記号 $R\{A_f\}$ で表す) が次々に反応し, 分岐構造の架橋体が生成される場合を考える. 分子内反応が無視される場合には, 架橋体は分岐構造をとり, カ

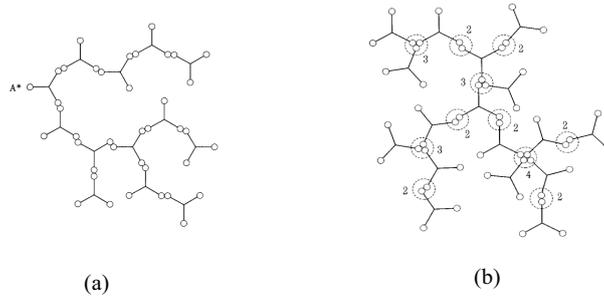


Fig.3 多官能性分子のゲル化反応. 分子内反応が無視される場合には, 架橋体は分岐構造をとり, カスケード理論を適用することができる. (a) 対架橋, (b) 多重架橋. 数字は多重度を表す.

スケード理論を適用することができる. ルート $n=0$ はすべての官能基 f 個を使えるが, 以下の世代の分子の使える官能基は, 既に結合したものは使えないので $f' \equiv f-1$ 個である. これらのうちの k 個が次世代の分子の官能基と対になって反応する. この次世代の子孫の数は $k=0, 1, 2, \dots$ 個であるので, 官能基の反応度を α とすると生成確率は

$$p_k^{(0)} = {}_f C_k \alpha^k (1-\alpha)^{f-k} \quad (35a)$$

$$p_k^{(n)} = {}_{f'} C_k \alpha^k (1-\alpha)^{f'-k} \quad (n \geq 1) \quad (35b)$$

となる (図 4(a)). ルートだけが f 個の官能基を使えることができ, 子孫は親とすでに 1 個の官能基で反応しているので使える官能基数は f' になっていることに注意する*4. ここで, すべての官能基は同一の反応度 α で反応すると仮定した (固有反応性の仮定) ので, $p_k^{(n)}$ は n によらない. これらを用いると p.d.f. は

$$F_0(\theta) = \sum_{k=0}^f {}_f C_k \alpha^k (1-\alpha)^{f-k} \theta^k = u(\theta)^f \quad (36a)$$

$$F_1(\theta) = \sum_{k=0}^{f'} {}_{f'} C_k \alpha^k (1-\alpha)^{f'-k} \theta^k = u(\theta)^{f'} \quad (36b)$$

*4 BWG 過程の p.g.f. と添え字番号が 1 だけ異なる表現であることに注意.

となる。ここで関数 $u(\theta)$ は

$$u(\theta) \equiv 1 - \alpha + \alpha\theta \quad (37)$$

カスケード方程式は

$$W(\theta) = \theta F_0(x) \quad (38a)$$

$$x = \theta F_1(x) \quad (38b)$$

となる。

官能基が対反応ではなく多重反応が可能な場合 (図 3(b)) には, 図 4(b) に示すように, 第 n 世代の f' 個の官能基のうち k 重に反応している官能基が ζ_k 個, 子孫の総数が m 個であるものとする,

$$f' = \sum_{k \geq 0} \zeta_k \quad (39a)$$

$$m = \sum_{k \geq 0} k\zeta_k \quad (39b)$$

である。子孫生成確率は, 各官能基が k 個の子孫を生む確率 p_k を用いると

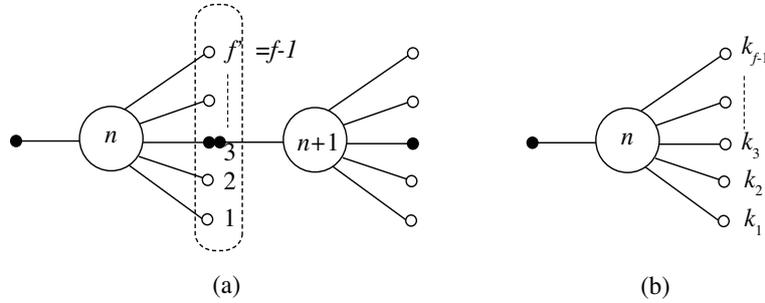


Fig.4 多官能性モノマーの (a) 対架橋反応. ある世代の分子の使える官能基は $f - 1$ 個あり, これらのうちのいくつかは次世代の分子の官能基と対になって反応する. (b) 多重架橋ゲル化反応. 後者では官能基は任意の数の官能基と反応することができる. ある世代の分子の使える官能基は $f' \equiv f - 1$ 個あり, これらのうちの i 番目の官能基が次世代の k_i 個の分子の官能基と反応するものとする.

$$p_m^{(n)} = \frac{m!}{\prod_k (k!)^{\zeta_k} \zeta_k!} \prod_k p_k^{\zeta_k} \quad (40)$$

であるから, 第 1 世代以降の p.d.f. は

$$F_n(\theta) = \sum_{m \geq 0} p_m^{(n)} \theta^m = u(\theta)^{f'} \quad (41)$$

となり, n によらない. 第 0 世代に関しては f 個の官能基がすべて使えるので

$$F_0(\theta) = u(\theta)^f \quad (42)$$

である。ここで, 関数 $u(\theta)$ は

$$u(\theta) \equiv \sum_{k \geq 0} p_k \theta^k \quad (43)$$

で定義されている。この結果は対架橋の結果を多重架橋に拡張するには, 関数 $u(\theta)$ を式 (37) から式 (43) に単に読み換えればよいだけであることがわかる。

以下の節では, このカスケード方程式をもとに架橋体の数平均分子量, 重量平均分子量, 分子量分布を求めるのであるが, その作業に移る前に注意しておく。

まず, 多重架橋ゲル化反応論では, 1 個の官能基に注目してそれが反応していないときには $k = 1$ (未反応), 1 個の官能基と反応しているときには $k = 2$ (対反応), 2 個の官能基と反応しているときには $k = 3$ (3 重架

橋),... のように**架橋多重度** k が定義されているので, すなわち, 架橋領域に組み込まれている官能基の数が k であるので, 上記の出生確率に出て来る k と 1 だけずれている. そこで, 以下では p_k を多重度を使って p_{k-1} と書き直し, カスケードの架橋関数を

$$u(\theta) = \sum_{k \geq 1} p_k \theta^{k-1} \quad (44)$$

のように表記することにする. 確率 p_1 は官能基が反応していない状態を表す. 従って, 対架橋の場合には $p_1 = 1 - \alpha$, $p_2 = \alpha$ となる.

次に, カスケード p.g.f. から分布関数を求めるには Lagrange 展開公式を用いるが, I.J.Good は Lagrange 公式を多変数に拡張した理論を展開した [10, 11] ことを注意する. Good の定理は多元混合系のゲル化反応に応用するのに適した形になっているので, 本稿では Lagrange 公式を直接使用するが, 次稿以下では Good の多元展開公式に基づく議論をする. 実際, カスケード理論を最初にゲル化反応に応用した M.Gordon の論文 [13] では Good の定理をもとに多元系反応を考察している. また, Good の定理において独立変数を 2 とおくと, Poincaré の定理 [12] となることを注意しておく.

4 カスケード方程式による FS 理論および FY 理論の導出

架橋体の分布関数は, 系中の任意の分子に注目したとき, その分子がサイズ m の架橋体に属する確率 $P_m \equiv \Pr[\eta_\infty = m]$ で定義される. この分布関数は高分子分野では分子量分布と呼ばれる. 分子量分布の p.g.f. は定義から前節の $W(\theta)$ に一致するので

$$W(\theta) = \sum_{m=1}^{\infty} P_m \theta^m \quad (45)$$

である. 本節では一般的に多重架橋ゲル化反応を取り上げるので

$$u(x) = \sum_{k \geq 1} p_k x^{k-1} \quad (46)$$

であり, $W(\theta)$ などは反応度 $\{p_k\}$ の関数でもある. カスケード方程式は

$$W(\theta) = \theta F_0(x) = \theta u(x)^f \quad (47a)$$

$$x = \theta F_1(x) = \theta u(x)^{f'} \quad (47b)$$

である.

まず, $\theta = 1$ での値

$$W(1) = \sum_{m=1}^{\infty} P_m \equiv S \quad (48)$$

は, 無限大サイズの架橋体であるゲル部分が存在しないとき, すなわち**プリゲル領域**では 1 であるが, ゲルが出現すると右辺の和の中にはゲルは取り込めていないから, S はゾル部分に属するモノマーの (分子数で数えたときの) 割合, すなわち**ゾル分率**を与える. **ゲル分率** G は残りの部分であるから $G = 1 - S$ である.

カスケード第 1 方程式から

$$u(x) = (W(\theta)/\theta)^{1/f} \quad (49)$$

第 2 方程式から

$$u(x) = (x/\theta)^{1/f'} \quad (50)$$

であるから

$$x = \theta^{1/f} W(\theta)^{f'/f} \quad (51)$$

式 (49) で $\theta = 1$ とおくと, $W(1) = S$ を使って

$$u(x_1) = S^{1/f} \quad (52)$$

式 (51) に代入すると

$$x_1 = S^{f'/f} \quad (53)$$

となる。ここで x_1 は方程式

$$x = u(x)^{f'} \quad (54)$$

の解で、プリゲル領域では $x_1 = 1$ 、ポストゲル領域では $0 < x_1 < 1$ である。この方程式は福井・山邊の論文 (FY 理論) [15] で議論された。

対架橋の場合には

$$u(x) = 1 - \alpha + \alpha x \quad (55)$$

であるから

$$\alpha = (1 - S^{1/f}) / (1 - S^{f'/f}) = 1 / \sum_{i=0}^{f''} S^{i/f} \quad (56)$$

が得られる。 ($f' \equiv f - 1, f'' \equiv f - 2$ などと表記する。) これはゾル分率 S を反応度 α で表す式である。この関係式で $S = 1$ とおくと

$$\alpha = 1/f' \equiv \alpha_c \quad (57)$$

となり、ゲル化点の反応度が $\alpha_c = 1/f'$ であるという FS 理論の結果となる。ポストゲル領域 $\alpha_c < \alpha < 1$ では $S < 1$ であるので、関係式 (56) を逆に解いて S を α で表すことができる。例えば、3 官能分子 ($f = 3$) の場合には

$$S = (1 - \alpha)^3 / \alpha^3 \quad (58)$$

という Flory の結果となる*5

官能基数が大きい場合には $f \rightarrow \infty$ の漸近形

$$\alpha \simeq -\ln S / f(1 - S) + o(1/f) \quad (59)$$

を用いると $S \simeq \exp[-f\alpha(1 - S)]$, すなわち

$$G \simeq 1 - e^{-fG\alpha} \quad (60)$$

という **Charlesby の式** が得られる [16].

また、たとえば多重度が一定値 k に決まっているような反応 (**固定多重度モデル**) では

$$u(x) = 1 - p + px^{k-1} \quad (61)$$

であるから

$$p = (1 - S^{(k-1)/f}) / (1 - S^{f'(k-1)/f}) \quad (62)$$

$$p_c = 1 / (f - 1)(k - 1) \quad (63)$$

Charlesby 式は

$$S \simeq e^{-fp(1 - S^{k-1}) / (k-1)} \quad (64)$$

と拡張される [18].

*5 対架橋ゲル化反応については Flory の標準的テキスト [17] を参照のこと。

4.1 平均分子量

架橋体の平均分子量は、 $W(\theta)$ の積分や、必要な回数だけ微分することで得られる。本節では多官能モノマーはすべて同一の分子量をもつと仮定するので、平均分子量は平均重合度、すなわち p.g.f. から得られるモーメントに一致する。

まず、重量平均重合度は

$$\langle m \rangle_w = \left(\frac{\partial W}{\partial \theta} \right)_{\theta=1} / W(\theta=1) \quad (65)$$

z -平均重合度は

$$\langle m \rangle_z = \frac{1}{\langle m \rangle_w} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\theta \frac{\partial W}{\partial \theta} \right) \right]_{\theta=1} = 1 + \left(\frac{\partial^2 W}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=1} / \left(\frac{\partial W}{\partial \theta} \right)_{\theta=1} \quad (66)$$

などである。数平均重合度だけは積分

$$\frac{1}{\langle m \rangle_n} \equiv \langle \frac{1}{m} \rangle = \frac{1}{W(\theta=1)} \int_0^1 \frac{W(\theta)}{\theta} d\theta \quad (67)$$

から求めなければならない。

これらの演算を実行して平均重合度を具体的に求めよう。式 (47b) の微分から

$$d\theta = \frac{1 - \theta F_1'(x)}{F_1(x)} dx \quad (68)$$

まず、式 (67) から

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{W(\theta)}{\theta} d\theta &= \int_0^{x_1} \frac{W(\theta)}{\theta} \frac{d\theta}{dx} dx \\ &= W(1) - \int_0^{x_1} \frac{d}{dx} \left(\frac{W}{\theta} \right) \theta dx = S - f \int_0^{x_1} x u'(x) dx \end{aligned} \quad (69)$$

である。第2項は部分積分をした。最後の項の積分を行うに際し、架橋多重度の数平均を

$$\frac{1}{\mu_n(x_1)} \equiv \sum_{k \geq 1} \frac{p_k}{k} x_1^{k-1} / \sum_{k \geq 1} p_k x_1^{k-1} \quad (70)$$

で定義すると

$$\frac{1}{\langle m \rangle_n} = 1 - f \left(1 - \frac{1}{\mu_n(x_1)} \right) = f \left(\frac{1}{f} + \frac{1}{\mu_n(x_1)} - 1 \right) \quad (71)$$

という FY 理論の結果を得る。プリゲル領域では $x_1 = 1, S = 1$ であるから

$$\frac{1}{\langle m \rangle_n} = f \left(\frac{1}{f} + \frac{1}{\mu_n} - 1 \right) \quad (72)$$

$$\frac{1}{\mu_n} \equiv \sum_{k \geq 1} \frac{p_k}{k} / \sum_{k \geq 1} p_k \quad (73)$$

という結果に帰着する。

特に対架橋の場合には

$$\mu_n(x_1) = \frac{1 - \alpha + \alpha x_1}{1 - \alpha + \alpha x_1 / 2} \quad (74)$$

となるので

$$\frac{1}{\langle m \rangle_n} = \frac{1 - (1 + f'' x_1 / 2) \alpha}{1 - \alpha + \alpha x_1} \quad (75)$$

となり、プリゲル領域では $S = 1, x_1 = 1$ なので

$$\langle m \rangle_n = 1 / (1 - f \alpha / 2) \quad (76)$$

というよく知られた結果を得る。ポストゲル領域では、すべての平均量は、ゲル部分を除いたゾル部分における平均量のことを指す。

次に重量平均分子量を求めよう。関係式

$$\frac{\partial W}{\partial \theta} = F_0(x) + \frac{\theta F_1(x) F_0'(x)}{1 - \theta F_1'(x)} \quad (77)$$

を関数 $u(x)$ で表し、その結果において $\theta = 1$ とおくと、重量平均値は

$$\langle m \rangle_w = \frac{u(x_1)^f}{W(\theta = 1)} \left\{ 1 + \frac{f u(x_1)^f \frac{d \ln u}{d \ln x}}{1 - f' \frac{d \ln u}{d \ln x}} \right\} \quad (78)$$

が得られる。ここで

$$\mu_w(x_1) \equiv \sum_{k \geq 1} k p_k x_1^{k-1} / \sum_{k \geq 1} p_k x_1^{k-1} \quad (79)$$

は重量平均の架橋多重度である。この結果をゾル分率 S とゲル分率 $G = 1 - S$ を使って書き直すと

$$\langle m \rangle_w = \left(\frac{1}{f \mu_w} \right) \frac{(1 - fG) \mu_w + fG}{1/f + 1/\mu_w - 1} \quad (80)$$

という FY の結果が得られる。プリゲル領域では $S = 1, G = 0$ であるから

$$\langle m \rangle_w = \frac{1}{f(1/f + 1/\mu_w - 1)} \quad (81)$$

対架橋では

$$\mu_w(x_1) = \frac{1 - \alpha + 2\alpha x_1}{1 - \alpha + \alpha x_1} \quad (82)$$

なので、

$$\langle m \rangle_w = \frac{1 - \alpha + (fS - f'')\alpha x_1}{1 - \alpha - f''\alpha x_1} \quad (83)$$

プリゲル領域では良く知られた結果

$$\langle m \rangle_w = \frac{1 + \alpha}{1 - f'\alpha} \quad (84)$$

に帰着する。

高次の分子量平均も同様に微分操作を繰り返すだけで得られるが、架橋多重度の揺らぎ（偏差）に依存し計算は複雑である*6。

たとえば、対架橋ゲルのプリゲル領域での z -平均分子量は

$$\langle m \rangle_z = \frac{2\alpha[1 - (f - 1)\alpha] + (1 + \alpha)[1 - (f - 1)\alpha^2]}{(1 + \alpha)[1 - (f - 1)\alpha]^2} \quad (85)$$

となる [13].

4.2 ラグランジ展開法による分子量分布

工業的には反応初期における分子量分布が重要である。分子量分布 P_m はカスケード母関数の $F_0(x)$ が求まると、それをダミー変数 θ でべき展開し、各項の係数から求めることができる。カスケード理論では、この手続きをカスケードの基本関係式 (47a) と (47b) を直接 θ で展開することにより実行する。その目的のためには以下の**ラグランジの定理**が役に立つ。

ラグランジの定理は以下のとおりである。

*6 多重架橋ゲル化反応のポストゲル領域を含めた z -平均の完全な形は現在探求中です。

「変数 x が変数 θ と関係

$$x = \theta\phi(x) \quad (86)$$

で結ばれているならば、任意の関数 $f(x)$ を θ について巾展開する式は

$$f(x) = f(0) + \sum_{n \geq 1} \frac{\theta^n}{n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n-1} \left[f'(x)\phi(x)^n \right]_{x=0} \quad (87)$$

となる」

というものである [19]. ただし、関数 $\phi(x), f(x)$ は解析関数とする.

ここで取り扱っている問題では、 $\phi(x) = u(x)f'$, $f(x) = u(x)^f$ であるので、 $\phi(x) = f(x)/u(x)$ となっている.

$$f'(x)\phi(x)^n = \frac{f(x)^n f'(x)}{u(x)^n} = \frac{1}{u(x)^n} \frac{1}{n+1} \frac{d}{dx} f(x)^{n+1}$$

であるので、ラグランジュ展開は

$$f(x) = f(0) + \sum_{n \geq 1} \frac{\theta^n}{n!(n+1)} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n-1} \frac{1}{u(x)^n} \frac{d}{dx} u(x)^{f(n+1)}$$

となる.

$$\frac{1}{u(x)^n} \frac{d}{dx} u(x)^{f(n+1)} = \frac{f(n+1)}{f(n+1) - n} \frac{d}{dx} u(x)^{f(n+1) - n} \quad (88)$$

であるから

$$f(x) = f(0) + \sum_{n \geq 1} \frac{\theta^n}{n!} \frac{f}{f(n+1) - n} \left(\frac{d}{dx} \right)^n u(x)^{f(n+1) - n}$$

ここで多項定理を使うと

$$u(x)^{f(n+1) - n} = \left(\sum_{k \geq 1} p_k x^{k-1} \right)^{f(n+1) - n} = (f(n+1) - n)! \sum_{\{j\}} \prod_k \left(\frac{p_k^{j_k}}{j_k!} \right) x^{\sum (k-1)j_k}$$

となる. 条件

$$\sum_{k \geq 1} j_k = f(n+1) - n \quad (89)$$

が必要である. $\{j\}$ は整数 $f(n+1) - n$ の分割数と呼ばれる. これを n 回微分の後 $x = 0$ とおくと、残るのは条件 $\sum_{k \geq 1} (k-1)j_k = n$ を満たすものだけであるから

$$f(x) = f(0) + \sum_{n \geq 1} \theta^n \sum_{\{j\}} f(\sum j_k - 1)! \prod_k \left(\frac{p_k^{j_k}}{j_k!} \right) \quad (90)$$

である. カスケード p.g.f. は $W(\theta) = \theta f(x)$ であるから、この結果に θ を掛けて、 n を改めて $n+1$ とすると

$$W(\theta) = \sum_{n \geq 1} \theta^n \sum_{\{j\}} f(\sum j_k - 1)! \prod_k \left(\frac{p_k^{j_k}}{j_k!} \right) \quad (91)$$

ただし分割 $\{j\}$ は 2 個の条件

$$\sum_k j_k = fn - n + 1, \quad \sum_k (k-1)j_k = n - 1 \quad (92)$$

のもとにとる. 後者は $\sum_k k j_k = fn$ でもよい. p.g.f. の定義から任意に選んだ分子が n 量体に属する確率は

$$P_n(\{p_k\}) = \sum_{\{j\}} f(\sum j_k - 1)! \prod_k \left(\frac{p_k^{j_k}}{j_k!} \right) \quad (93)$$

であることがわかる。これに系中に存在する総モノマー数 N を掛ければ、 n 量体中に存在するモノマーの総数となる。ただし、この式において $\{j\}$ の和は条件 (92) のもとにとる。

対架橋の場合には、 $j_1 = fn - 2n + 2, j_2 = n - 1$ となるので

$$W(\theta) = \sum_{n \geq 1} \theta^n \left\{ \frac{f(1-\alpha)^2}{\alpha} \frac{n(fn-n)!}{n!(fn-2n+2)!} \beta^n \right\} \quad (94)$$

という良く知られた結果に帰着する。ここで、 $\beta \equiv \alpha(1-\alpha)^{f-2}$ である。

5 まとめ

本稿では、単一種類の多官能性モノマーからなるゲル化反応系の、分子量分布と種々の平均分子量を系統的に求めるカスケード理論を紹介し、多重架橋系を含めて現在までに得られている結果をまとめた。とくに分子量分布については p.g.f. を反転する方法を用いると、反応分子の組み合わせ数を算出する難しい問題が避けられて、機械的な計算が可能であることがわかった。次稿以下では、種々の官能数のモノマーが混合した多分散単元系、2種以上のモノマー間の反応が生じる多元系などについて考察するが、カスケード理論のアイデアを使うと系統的に見通しよく結果を導くことができる。カスケード理論は分子量分布の導出のための唯一の理論と言っても過言ではないのである。

-
- [1] Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083-3090.
 - [2] Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3091-3096.
 - [3] Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3096-3100.
 - [4] Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 45-55.
 - [5] Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1944**, *12*, 125-131.
 - [6] Stockmayer, W. H. *J. Polym. Sci.* **1952**, *4*, 69-71.
 - [7] Galton, F. Problem 4001, *Educational Times* **1873**, *25(143)* p.300.
 - [8] Watson, H. W. Problem 4001, *Educational Times* **1873**, *26(148)* p.115.
 - [9] Galton, F.; Watson, H. W. On the probability of the extinction of families, *Journal of the Royal Anthropological Institute*, **1875**, *4*, 138-144.
 - [10] Good, I. J. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1949**, *45*, 360-363.
 - [11] Good, I. J. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1960**, *56*, 367-380.
 - [12] Poincaré, H. Sur les résidus des intégrales doubles, *Acta Math.* **1886**, *9*, 321-380.
 - [13] Gordon, M. *Proceedings of the Royal Society (London)* **1962**, *A268*, 240-257.
 - [14] Good, I. J. *Proc. Royal Soc. London A* **1963**, *272*, 54-59.
 - [15] Fukui, K.; Yamabe, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1967**, *40*, 2052-2063.
 - [16] Charlesby, A. *Proc. Royal Soc. London A* **1954**, *222*, 542-.
 - [17] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953.
 - [18] Tanaka, F., *Polymer Physics—Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation*. Cambridge University Press: Cambridge, 2011.
 - [19] たとえば, Whittaker, E. T.; Watson, G. N., *A Course of Modern Analysis*. 4 ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 1969, p.133.